

531,454

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

10/531454

(43) Date de la publication internationale
29 avril 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/035490 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C02F 11/00, 11/16, 11/06

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2003/011671

(22) Date de dépôt international :

16 octobre 2003 (16.10.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/12952 16 octobre 2002 (16.10.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

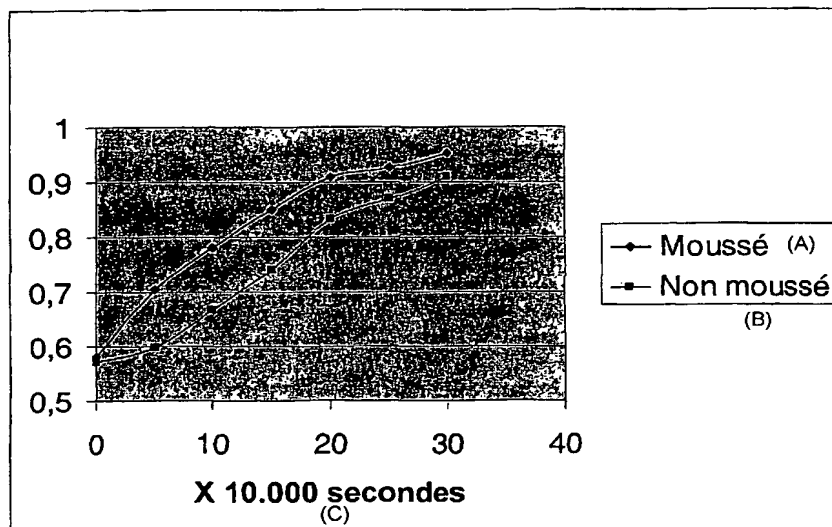
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DERIE,

René [BE/BE]; Avenue Wiener, 6, B-1170 Bruxelles (BE).
DEPELSENAIRE, Guy [BE/BE]; Avenue des Combat-
tants, 28, B-1490 Court-Saint-Etienne (BE). NZIHOU,
Ange [FR/FR]; 192, rue du Roc, F-81000 Albi (FR).(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; SOLVAY (So-
ciété Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle,
Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Titre: SLUDGE TREATMENT METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE BOUES

A... FOAMED
B... NON FOAMED
C... SECONDS

(57)-Abstract: The invention relates to a method of treating sludge containing heavy metals and organic matter, whereby sludge foaming is activated and the sludge is subsequently dried.

(57) Abrégé : Procédé de traitement d'une boue contenant des métaux lourds et des matières organiques selon lequel on provoque le moussage de la boue et on la sèche.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/035490 A1



eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de traitement de boues

L'invention concerne un procédé de traitement de boues, en particulier contaminées par des métaux lourds et des matières organiques, par exemple celles provenant de sédiments de curage de voies navigables ou de sols pollués.

5 Les problèmes posés par les quantités sans cesse grandissantes de boues à évacuer, traiter et stocker sont bien connus. Ces boues sont d'origines multiples. Elles proviennent par exemple de stations d'épuration d'eau, du dragage ou curage des cours d'eau ou d'industries diverses et peuvent contribuer à la contamination de sols. Le cas des sédiments de curage des voies navigables est
10 particulièrement préoccupant vu les quantités concernées et leur contamination par des polluants tels que des métaux lourds et des matières organiques. Une proportion importante des voies navigables du nord de l'Europe est actuellement obstruée par des boues qui y gênent la circulation des bateaux. Les conséquences économiques et environnementales, directes ou indirectes, en sont très
15 importantes. Il est d'autre part notoire que cette situation préoccupante du réseau navigable est principalement due aux inconvénients des solutions actuelles pour le traitement et le stockage de boues contaminées.

En effet, un moyen commode d'évacuer les boues consiste à les rejeter par bateau en mer ou à les acheminer au moyen de pipelines dans des décharges
20 (lagunes de décantation). Toutefois, lorsque les boues sont contaminées par des métaux lourds ou des matières organiques dangereuses (ce qui est généralement le cas avec les sédiments provenant du curage des voies navigables), ce moyen est évidemment inacceptable. Avant de pouvoir être stockées, les boues doivent en effet être traitées, afin de satisfaire aux tests de non toxicité. A cet effet, afin de
25 faciliter la manipulation et le stockage des boues, il est important de pouvoir les sécher de manière efficace et économique.

Pour traiter de grandes quantités de boues, il est connu de les mélanger à de l'acide phosphorique et de soumettre le mélange à une calcination, afin d'inertiser les métaux lourds contenus dans la boue et de détruire les matières organiques
30 (SOLVAY FR 2815338). Toutefois, l'exploitation de ce procédé connu présente l'inconvénient d'être relativement coûteuse, notamment à cause de la consommation d'énergie qu'elle entraîne pour sécher la boue lors de sa

calcination. D'autre part, l'état liquide de la boue phosphatée est apparu être une difficulté lors de certaines manipulations.

L'invention vise à fournir un procédé pour le traitement de boues qui soit plus économique que le procédé connu susmentionné et qui transforme
5 rapidement les boues en produits ayant une tenue mécanique suffisante pour être manipulables aisément, par exemple par des outils de chantiers (pelleteuses, bulldozers,...).

En conséquence, l'invention concerne un procédé de traitement de boue comprenant successivement une étape de moussage de la boue dans des conditions
10 contrôlées, permettant d'obtenir une mousse ayant une densité inférieure à 90% de celle de la boue, et une étape de séchage de la mousse.

On entend désigner par boue, toute substance aqueuse contenant des matières solides en suspension. Elle peut être d'origine naturelle ou résulter de l'ajout d'eau à une substance solide pulvérulente, obtenue par exemple par
15 broyage. Lorsque la boue est d'origine naturelle, elle contient de manière avantageuse des limons, des vases et des matières minérales en suspension (sables voire gravillons). Les boues provenant du curage des voies navigables ou de sols pollués constituent des exemples de boues naturelles auxquelles l'invention s'applique. D'autre part, les boues résultant de l'ajout d'eau à des cendres
20 d'incinération ou à des résidus de broyage d'automobile sont des exemples de boues artificielles auxquelles l'invention s'applique. La largeur de la distribution granulométrique des particules en suspension dans la boue peut être très importante, par exemple de moins de 1 micron à plusieurs centaines de microns, voire plusieurs millimètres. Les boues contiennent souvent une teneur élevée en
25 très fines particules. Il est fréquent que 10% du poids de la boue séchée soit constitué de particules ayant un diamètre inférieur à 5 microns, tandis que le contenu en particules ayant un diamètre supérieur à 500 microns peut atteindre plusieurs pour-cent. D'autre part, les histogrammes de granulométrie de certaines boues ont la particularité d'être multimodaux, c'est à dire qu'ils présentent
30 plusieurs pics.

Pour le procédé selon l'invention, les boues ayant des siccités inférieures à 70% au moment du moussage conviennent bien, la siccité étant définie comme le pourcentage en poids de matières sèches contenues dans la boue. Dans cette description la siccité d'un échantillon est déterminée en calculant le rapport entre
35 les poids de l'échantillon après et avant un séjour de 4 heures dans une étuve

maintenue à 100 °C. Des siccités inférieures à 30% ou dans certains cas 40%, sont de préférence à éviter.

5 Selon l'invention, on effectue un moussage de la boue, à la suite duquel la boue se présente sous forme d'une mousse (on entend par mousse, pour un produit de départ donné, un état de ce produit ayant une densité inférieure à celle du produit de départ). Cette caractéristique essentielle de l'invention permet de faciliter la manipulation ultérieure de la boue. En effet, les inventeurs ont observé qu'après une période de stockage variant typiquement de 2 à 7 jours, de préférence de 4 à 6 jours, durant laquelle la boue, initialement à l'état de mousse, 10 est laissée au repos à des températures extérieures usuelles (mais évitant le gel), sa consistance se rapproche de celle d'un corps solide. A ce moment, la boue peut être facilement manipulée par des engins de chantier tels que pelleteuses ou bulldozers tout en contenant encore beaucoup d'eau (typiquement jusqu'à 40 % en poids). Des mousses de densité faible sont apparues donner lieu aux meilleures 15 consistances. La densité de la mousse doit être inférieure à 90% de celle de la boue avant traitement. Des valeurs inférieures à 85%, par exemple inférieures à 80%, de préférence inférieures à 75%, sont avantageuses. On préfère que la densité ne descende pas en dessous de 50%. Des valeurs comprises entre 55 et 65% conviennent particulièrement bien.

20 Le moussage de la boue peut être effectué par toute technique de moussage connue adaptée à la boue à traiter. Le moussage peut notamment être obtenu par voie chimique par l'ajout de réactifs provoquant in situ un dégagement gazeux. On utilise dans un mode d'exécution préféré la réaction d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique avec par exemple un carbonate pour 25 obtenir le dégagement gazeux. On a observé qu'un dégagement gazeux d' H_2S lors de la phosphatation améliore le moussage des boues. L'addition ou la présence de tensioactifs, qui stabilisent la mousse est également favorable. A cet égard, on a observé que certains acides humiques présents dans les boues issues du curage de 30 voies navigables ont un effet favorable sur le moussage, probablement dû à leur caractère tensioactif. En fonction de la boue traitée il conviendra cependant éventuellement d'ajouter certains tensioactifs pour obtenir une mousse ayant une densité selon l'invention. La sélection du tensioactif le plus approprié et de la quantité à mettre en œuvre se fera au cas par cas, de manière connue en soi. D'autre part, on préfère que la boue soit soumise à une agitation mécanique, pour 35 faciliter le moussage. L'intensité de l'agitation est choisie en fonction des conditions particulières d'utilisation du procédé selon l'invention. Il est

avantageux que l'agitation mécanique ne soit pas trop intense. Le recours à des vis mélangeuses est en général à éviter car elles empêchent le plus souvent la formation de la mousse. L'utilisation de réacteurs tubulaires, qui sont des segments de tubes munis ou non de mélangeurs statiques, est recommandée. On
5 les dimensionnera avantageusement de manière à y obtenir un temps de séjour compris entre 2 et 10 secondes. Dans chaque cas, l'agitation mécanique est réglée de manière à favoriser le moussage selon l'invention. Dans certains cas, il est préférable que le réactif provoquant le moussage soit additionné à la boue en
10 amont de son passage au travers d'une pompe, laquelle provoquera l'agitation mécanique recherchée. Le recours à des mélangeurs statiques peut également être avantageux pour obtenir l'intensité d'agitation mécanique optimum.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé comprend une phosphatation de la boue de préférence avant le moussage. On a observé que la phosphatation de la boue combinée avec son moussage permet
15 d'obtenir un déchet dans lequel des composés toxiques présents dans la boue sont inertés et de ce fait, lorsque le déchet est stocké, ces composés toxiques ne contaminent pas l'environnement du lieu de stockage. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsque la boue traitée contient des métaux lourds. On entend désigner par métaux lourds, les métaux dont la masse spécifique est au
20 moins égale à 5g/cm^3 , ainsi que le béryllium, l'arsenic, le sélénium, et l'antimoine, conformément à la définition généralement admise (Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes ; Vol I, CRC Press Inc; 1987; page 2). Le plomb en est un exemple particulièrement significatif, étant donné son influence néfaste sur l'organisme humain. Dans ce mode de réalisation, les boues
25 inertées peuvent également contenir de l'aluminium métallique. De préférence, la phosphatation est réalisée par addition à la boue d'acide phosphorique. Dans ce cas, le moussage et l'inertage peuvent être obtenus de manière concomitante, en particulier pour des boues issues du dragage de voies navigables et pour des boues résultant de l'ajout d'eau à des résidus de broyage automobile. La quantité d'acide
30 phosphorique à mettre en œuvre dépend de la composition précise de la boue à traiter et notamment de la teneur en métaux lourds. En pratique, une quantité pondérale d'au moins 1% (de préférence 2%) par rapport au poids de matière sèche est à mettre en œuvre. Il est préférable que la quantité d'acide phosphorique soit inférieure à 15%. Des quantités comprises entre 2 et 6% conviennent en
35 général bien.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la boue est séchée par des techniques apparentées au compostage. Dans la suite de la description, on désigne par « boue séchée » le produit obtenu à l'issue du séchage de la mousse. Ce produit n'est plus nécessairement à l'état de mousse, car la mousse a tendance à se densifier au cours de son séchage. Le compostage est une technique de traitement bien connue des déchets fermentescibles (susceptibles de fermentation) tels que des déchets verts. Elle consiste essentiellement à stocker le déchet pendant une longue durée au contact de l'air, à température ambiante extérieure, pour permettre la dégradation de matières organiques contenues dans le déchet et l'élimination par percolation du liquide qu'il contient. L'utilisation, selon ce mode de réalisation de l'invention, des techniques apparentées au compostage pour sécher des boues moussées contenant des matières organiques - même non fermentescibles- et des métaux lourds permet d'atteindre de manière surprenante des siccités importantes de manière très économique. La consommation d'énergie lors de la calcination ultérieure éventuelle de la boue est de ce fait réduite. Le séchage de la boue moussée par des techniques apparentées au compostage permet même de supprimer l'étape de calcination lorsque la dégradation des matières organiques qui est obtenue est suffisante.

Dans la suite de la description, par « séchage » on entendra toujours un séchage par des techniques apparentées au compostage. Au cours du séchage, la boue est entreposée pendant une période suffisamment longue pour que l'eau puisse s'évacuer spontanément, sous l'action de la gravité. Une période de séchage supérieure à 24 heures est nécessaire. On préfère que le séchage dure au moins 48 heures. Un séchage pendant plus d'un mois est apparu inutile. En pratique, des durées de séchage comprises entre une et deux semaines conviennent bien.

Comme exposé ci-dessus, lorsque, selon l'invention, la boue se présente sous la forme d'une mousse, le séchage de la boue est plus aisé et plus efficace. En effet, la consistance améliorée de la boue permet sa manipulation de masse par des engins de chantier courants et notamment permet de la retourner pendant le compostage. Cela permet d'atteindre plus rapidement les siccités souhaitées.

Selon une variante recommandée de ce mode de réalisation, le séchage est réalisé dans des conditions telles qu'après 12 jours de séchage, la boue séchée atteigne une siccité dépassant 65%, de préférence 70%.

Le séchage peut être réalisé directement sur le sol. Cependant, dans un mode d'exécution avantageux du procédé selon l'invention, on dispose la mousse sur une couche de sable.

5 Selon une variante recommandée de ce mode d'exécution, la couche de sable est elle-même placée sur une membrane imperméable à l'eau, afin d'éviter la contamination du sol par les métaux lourds et de permettre la récupération de l'eau issue de la boue phosphatée pendant le compostage. Des membranes en matière plastique, par exemple du polyéthylène ou du PVC, conviennent bien.

10 Le séchage peut se faire à l'air libre, à l'extérieur, sans se prémunir contre l'action des pluies et les pleines variations de température, à condition que celle-ci reste supérieure à 0°C. Il est néanmoins préférable d'utiliser un système de séchage confiné, tel que tunnel de compostage. De tels tunnels de compostage sont bien connus dans le domaine du traitement industriel de déchets organiques susceptibles de fermentation. Le tunnel de compostage est avantageusement
15 équipé de systèmes de circulation d'air et de systèmes de collecte et traitement des gaz émis, tels que du sulfure d'hydrogène. Le sulfure d'hydrogène est de préférence récupéré et par exemple traité sur un biofiltre ou réinjecté lors d'une éventuelle calcination. On préfère que le tunnel de compostage comprenne une couche de sable disposée sur une membrane imperméable à l'eau.

20 Selon un mode d'exécution avantageux de l'invention, notamment lorsque la boue contient beaucoup de matières organiques ou lorsque celles-ci ne sont pas suffisamment décomposées lors du séchage, la boue séchée est calcinée. Les matières organiques peuvent être à l'état liquide ou à l'état solide dans la boue. Elles peuvent par exemple comprendre des hydrocarbures apolaires, des
25 hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (mono- ou polycycliques) et des solvants halogénés. La calcination est destinée à détruire ces matières organiques. La calcination est généralement réalisée à une température supérieure à 450°C, afin que les matières organiques soient suffisamment détruites. Il convient d'éviter une température excessive, qui aurait pour résultat de vaporiser une partie des
30 métaux lourds. En pratique, la température de calcination est inférieure à 1000°C. Dans une variante préférée du procédé selon l'invention, la température de calcination est supérieure à 500°C et inférieure à 800°C. Afin de détruire particulièrement bien les matières organiques et volatiliser le moins possible de métaux lourds, il est spécialement avantageux que la température de calcination
35 soit comprise entre 550°C et 750°C.

On a observé que, de manière avantageuse, la calcination est effectuée sous atmosphère contrôlée.

A cet effet, dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, cette atmosphère est oxydante. Cette variante facilite la prise du mortier éventuel subséquent, tel que décrit ci-dessous. Dans ce cas, on peut
5 utiliser par exemple de l'air ambiant. Il faut alors veiller à ce que de l'air soit disponible en suffisance dans le four.

Dans une autre forme de réalisation particulière, l'atmosphère est réductrice. Cette forme de réalisation est notamment avantageuse en ce qu'elle inhibe la
10 formation du chrome VI.

La durée de la calcination dépend de la composition de la boue à traiter et de la disposition de la matière dans le four de calcination. Elle doit également être suffisante pour détruire les matières organiques et, lorsque la boue a été phosphatée, produire assez de pyrophosphate.

Dans un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, le produit issu de l'étape de calcination est gâché avec de l'eau puis soumis à une prise et un durcissement. Dans ce mode de réalisation, on incorpore de préférence à l'eau de gâchage un additif réducteur. A titre d'exemple, cet additif peut être
15 sélectionné parmi le fer, le manganèse, les composés du fer (II), les composés du manganèse (II) et les sels réducteurs des métaux alcalins. Le sulfite de sodium est préféré. L'agent réducteur est avantageusement additionné en une quantité pondérale comprise entre 0,1 et 1 % du poids de matières sèches contenues dans la boue.
20

Lors de l'étape de calcination, certaines boues, en particulier celles qui sont riches en calcite, donnent lieu à la formation de matériaux pouzzolaniques. Dans
25 ce cas, il n'est pas nécessaire d'ajouter un liant hydraulique pour provoquer la prise et le durcissement.

Lorsqu'un liant hydraulique est nécessaire pour assurer la prise et le durcissement, sa constitution précise est peu critique. Il est communément
30 constitué de ciment Portland. Des matériaux pouzzolaniques tels des cendres de combustion de charbon peuvent également convenir. Il faut ajouter, lors du mélange du liant hydraulique avec le produit de la calcination destiné à former un mortier, une quantité d'eau de gâchage suffisante pour obtenir une pâte plastique. La quantité de liant hydraulique à mettre en œuvre dépend de divers paramètres,
35 en particulier du liant hydraulique sélectionné, de la composition de la boue et des propriétés recherchées pour le produit final du procédé de traitement selon

l'invention, notamment sa résistance mécanique. En pratique, on recommande souvent de mettre en œuvre une quantité pondérale de liant supérieure à 1 % du poids des cendres de calcination. Selon l'invention, il est souhaitable que le poids du liant hydraulique soit inférieur à 50% et n'excède pas de préférence 30%.

5 Dans une variante avantageuse du procédé selon l'invention, on met en œuvre une quantité pondérale de liant hydraulique supérieure à 2% et inférieure à 20% du produit de la calcination.

La forme de la masse solide obtenue à l'issue du durcissement, qui peut durer plusieurs jours, est celle sous laquelle le mortier a été façonné. Elle peut
10 comprendre par exemple des briquettes ou des blocs sphériques ou prismatiques. Elle est compacte, sensiblement exempte d'inclusions gazeuses et présente de ce fait de bonnes propriétés mécaniques, notamment une dureté et une résistance aux chocs suffisantes pour permettre sa manutention et son stockage sans difficultés.

La masse solide et compacte obtenue à l'issue du durcissement respecte les
15 normes de toxicité sur les lixiviats extraits selon des procédures sévères telles que celles définies par les normes « TL » ou « NEN ».

Le test français de triple lixiviation « TL » est décrit dans la norme française XPX 31 – 210. Le protocole du test consiste à broyer la matière de manière à
20 pouvoir la passer au travers d'un tamis de 4mm. Cette matière broyée est soumise à une triple lixiviation avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport liquide/solide égal à 10, sous agitation constante. A l'issue de chaque lixiviation on mesure la teneur du liquide de lavage en les métaux lourds de la poudre soumise au test.

Le test néerlandais « NEN » consiste, quant à lui, à broyer finement l'échantillon (sous 125 μ m) et lui ajouter de l'eau dans un rapport eau : solide de
25 50. Il est alors maintenu trois heures à pH 7, puis également trois heures à pH 4 (ce qui est le pH minimum de l'eau de pluie). L'ajustement du pH se fait en continu à l'aide d'une solution 1N d'acide nitrique (acide non complexant). Le contenu de la phase liquide en métaux lourds est alors déterminé par analyse.

Selon le test américain TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure),
30 on prend 100g de matière solide, passée au tamis de 9,5mm et on met l'échantillon en contact pendant 18 heures avec 2000 ml de solution à 6g/l CH_3COOH + 2,57 g/l NaOH (pH 4,9). On filtre alors sur fibre de verre à 0,6 – 0,8 μ m.

Le procédé selon l'invention peut par exemple s'appliquer :
35 ■ aux boues issues de la décantation d'eaux usées d'origine industrielle ou urbaine,

- aux boues issues de la décontamination de sols tels que ceux de certains sites industriels ;
- aux boues provenant de l'ajout d'eau aux résidus de broyage d'automobiles ou aux cendres d'incinération ;
- 5 ▪ aux sédiments provenant du dragage ou curage de rivières, d'étangs, de puits ou d'égouts, et
- aux sédiments provenant du curage de voies navigables (p.ex. ports, lacs, fleuves, canaux).

10 L'invention est spécialement adaptée aux boues constituées de sédiments provenant du curage de voies navigables.

La figure 1 illustre l'évolution comparative de la siccité d'une boue au cours d'un stockage à 25°C, selon qu'elle ait été ou non soumise à un moussage selon l'invention.

Les exemples dont la description suit font apparaître l'intérêt de l'invention.

15 Exemple 1 (conforme à l'invention)

Dans l'exemple 1, on a traité des échantillons d'une boue de dragage de voie navigable. La composition pondérale de la boue en ses principaux polluants est reprise au tableau 1 suivant. :

Constituants	Teneur pondérale (poids de matière sèche)
Cd	9 mg/kg
Co	40 mg/kg
Cr	92 mg/kg
Cu	88 mg/kg
Fe	25200 mg/kg
Pb	112 mg/kg
Zn	428 mg/kg
Organiques	48 g/kg
Eau	417 g/kg

Tableau 1

20 La boue a une densité de 1,54 kg/dm³. On a additionné à la boue 5% (en poids de matière sèche) d'acide phosphorique à 85%. Le mélange résultant a été introduit dans un réacteur tubulaire, à la sortie duquel le mélange se présentait sous forme d'une mousse ayant une densité comprise entre 0,8 et 0,9. La mousse a ensuite été placée dans des récipients cylindriques ayant un diamètre de 10 cm et

une profondeur de 1 cm environ. Les récipients ont été placés dans un courant d'air ayant une température de 25°C et une vitesse de 1,5m/s. pendant 100 heures, période au cours de laquelle les échantillons ont été pesés en continu. Les valeurs de siccité ont été déduites des pesées. Les résultats sont repris à la figure 1.

5 Exemple 2 (non conforme à l'invention)

Dans l'exemple 2, on a procédé comme dans l'exemple 1 sauf que la boue n'a pas été additionnée d'acide phosphorique. Les valeurs de siccité au cours du temps sont reprises à la figure 1.

10 Une comparaison des résultats des exemples 1 et 2 illustre l'effet du moussage selon l'invention sur l'évolution au cours du temps de la siccité des boues traitées.

Exemple 3 (conforme à l'invention)

15 Dans l'exemple 3, on a traité des échantillons d'une boue prélevée dans un site d'épandage de boues de dragage. La composition pondérale de la boue en ses principaux polluants est reprise au tableau 2 suivant. :

Constituants	Teneur pondérale (poids de matière sèche)
Cd	1,9 mg/kg
Co	14 mg/kg
Tableau 1Cr	95 mg/kg
Cu	100 mg/kg
Ni	22 mg/kg
Pb	78 mg/kg
Zn	385 mg/kg
Matières organiques	31 g/kg
Eau	420 g/kg

Tableau 2

20 La boue a une densité de 1,67 kg/dm³. On a additionné à la boue 2,5% (en poids de matière sèche) d'acide phosphorique. La boue phosphatée a ensuite été pompée au moyen d'une pompe péristaltique et introduite dans des colonnes transparentes ayant une hauteur de 1220 mm et un diamètre de 100mm. Les colonnes étaient obturées à leur base inférieure par un treillis d'ouvertures 1mm, couvert par un textile. Le textile était lui-même recouvert d'une couche de sable (épaisseur environ 1cm). La densité de la boue qui se présentait sous la forme d'une mousse, a alors été déduite de mesures de hauteur de la mousse dans la

colonne et du poids de celle-ci. On a obtenu une valeur de $1,4 \text{ kg/dm}^3$. A ce moment la siccité valait 50%. Après 4 jours de stockage dans la colonne, à une température de 30°C , la densité a augmenté jusque $1,7 \text{ kg/dm}^3$ et la siccité valait 52,9%.

- 5 A l'issue du stockage, on a soumis les échantillons au test de lixiviation « TCLP » défini ci-dessus. Les résultats du test sont repris au tableau 3 (en mg/l):

pH	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	PO4
4,9	<0,005	<0,05	<0,05	<0,04	0,9	1010

Tableau 3

Exemple 4 (non conforme à l'invention)

- 10 Dans l'exemple 4, on a procédé comme dans l'exemple 3 sauf que la boue n'a été ni moussée ni phosphatée. Lors de son introduction dans les colonnes, la boue ne se présentait pas sous la forme de mousse et sa densité valait $1,67 \text{ kg/dm}^3$.

A l'issue du séchage, la boue a été soumise au test TCLP. Les résultats sont repris au tableau 4 :

pH	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	PO4
5,3	0,012	0,18	<0,05	0,06	5,5	<1

Tableau 4

15

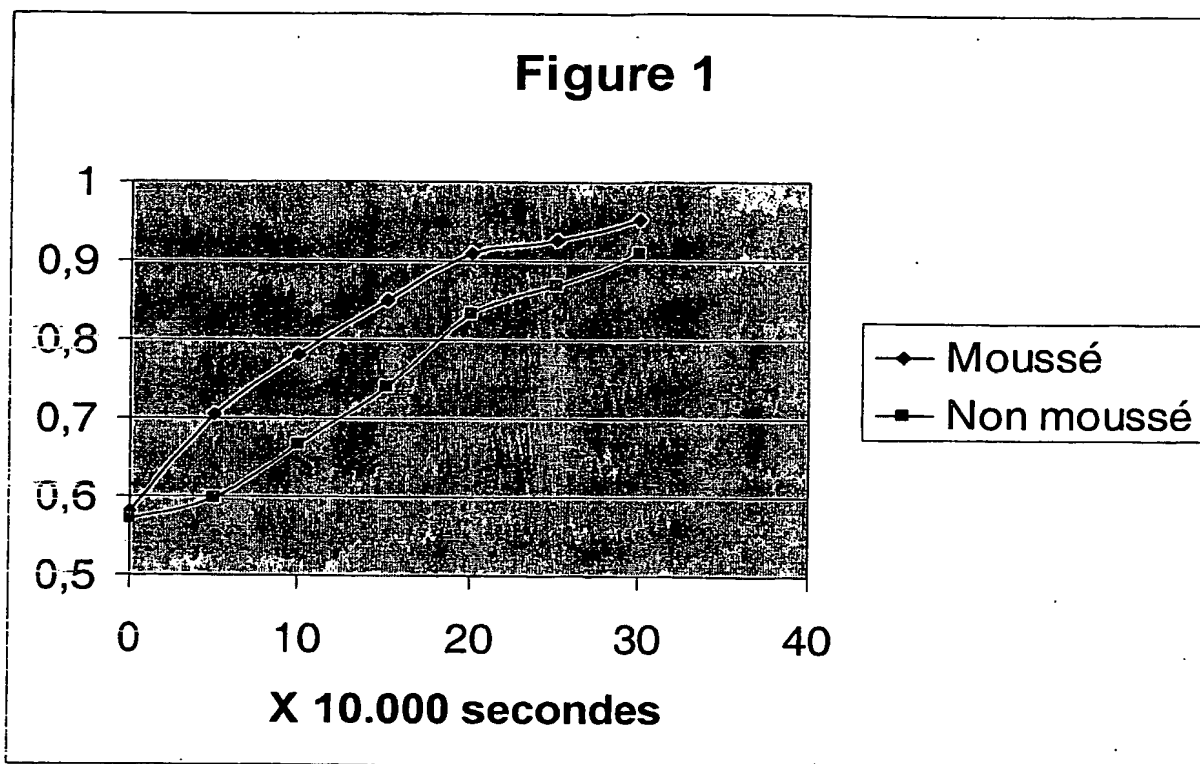
La comparaison des tableaux 3 et 4 illustre l'inertage des métaux lourds obtenu.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

- 20 Dans l'exemple 5 on a procédé comme dans l'exemple 3 sauf que la boue a été additionnée de 7,2% d'acide phosphorique à 85%. Après son introduction dans les colonnes, la densité de la mousse valait $1,01 \text{ kg/dm}^3$ soit environ 70% de la densité de la boue avant phosphatation et sa siccité 50%. Après 6 jours de stockage dans les colonnes, la densité a augmenté jusque $1,4 \text{ kg/dm}^3$. A ce moment sa siccité valait 59,4%. La mousse a été ensuite transférée dans des ravers puis
- 25 réintroduite dans les colonnes. Après cette manipulation qui simule le retournement de la boue, la boue a encore été stockée 6 jours. A l'issue de ceux-ci, la siccité valait 71,2%.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de boue comprenant successivement une étape de moussage de la boue dans des conditions contrôlées permettant d'obtenir une mousse ayant une densité inférieure à 90% de celle de la boue et une étape de séchage de la mousse.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité de la mousse est inférieure à 85% de celle de la boue.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la densité de la mousse est comprise entre 55 et 65%.
- 10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une phosphatation de la boue avant le moussage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la mousse est séchée par des techniques apparentées au compostage.
- 15 6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, à l'issue de 12 jours de séchage, la boue séchée atteint une siccité dépassant 65%.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le séchage est réalisé dans un tunnel de compostage comprenant une couche de sable disposée sur une membrane imperméable à l'eau.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la boue séchée est ensuite calcinée.
9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la température de calcination est comprise entre 550 et 750°C.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le produit issu de la calcination est ensuite gâché avec de l'eau puis est soumis à une prise et à un durcissement.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C02F11/00 C02F11/16 C02F11/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B09C C02F C01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 739 039 A (DAUSSAN & CO) 28 March 1997 (1997-03-28) page 9, line 10 - line 15 page 16, line 1 - line 13 page 15, line 5 - line 14 page 12, line 11 - line 14 ---	1-3
X	US 3 397 140 A (DEA STANLEY J) 13 August 1968 (1968-08-13) column 4, line 26 - line 37; claim 1 ---	1
X	US 3 363 758 A (IMPOLA CLARENCE N ET AL) 16 January 1968 (1968-01-16) column 6, line 45 - line 58 --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search 23 February 2004		Date of mailing of the international search report 01/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Gonzalez Arias, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11671

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 094 (C-338), 11 April 1986 (1986-04-11) & JP 60 225700 A (HITACHI KINZOKU KK), 9 November 1985 (1985-11-09) abstract ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1989-340197 XP002245986 & AU 31688 89 A (VERMICULITE EXFOLIA), 28 September 1989 (1989-09-28) abstract ---	1,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 0108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 2001-065733 XP002245987 & JP 2000 296389 A (YOSHIZAKI S.), 24 October 2000 (2000-10-24) abstract ---	1,5
A	FR 2 815 338 A (SOLVAY) 19 April 2002 (2002-04-19) cited in the application the whole document ---	1,8-10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9640 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1996-400628 XP002245988 & RU 2 051 123 C (NIZHNEKAMSK NIZHNEKAMSKNSFT PRODN ASSC), 27 December 1995 (1995-12-27) abstract ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8518 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1985-107705 XP002245989 & JP 60 051681 A (SATO T.) abstract ---	1,5
A	DE 27 38 803 A (SEIDL ALOIS) 15 March 1979 (1979-03-15) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11671

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2739039	A	28-03-1997	FR 2739039 A1	28-03-1997
			AT 180192 T	15-06-1999
			CA 2232984 A1	03-04-1997
			CN 1200686 A	02-12-1998
			DE 69602541 D1	24-06-1999
			EP 0852524 A1	15-07-1998
			WO 9711802 A1	03-04-1997
US 3397140	A	13-08-1968	NONE	
US 3363758	A	16-01-1968	DE 1558950 A1	23-04-1970
			FR 1553908 A	17-01-1969
			SE 326416 B	27-07-1970
JP 60225700	A	09-11-1985	NONE	
AU 3168889	A	28-09-1989	ZA 8903152 A	31-01-1990
JP 2000296389	A	24-10-2000	JP 3245138 B2	07-01-2002
FR 2815338	A	19-04-2002	FR 2815338 A1	19-04-2002
			AU 1696602 A	29-04-2002
			BR 0114683 A	07-10-2003
			CA 2425868 A1	25-04-2002
			WO 0232817 A1	25-04-2002
			EP 1341728 A1	10-09-2003
RU 2051123	C	27-12-1995	RU 2051123 C1	27-12-1995
JP 60051681	A	23-03-1985	NONE	
DE 2738803	A	15-03-1979	DE 2738803 A1	15-03-1979

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 03/11671

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C02F11/00 C02F11/16 C02F11/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B09C C02F C01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 739 039 A (DAUSSAN & CO) 28 mars 1997 (1997-03-28) page 9, ligne 10 - ligne 15 page 16, ligne 1 - ligne 13 page 15, ligne 5 - ligne 14 page 12, ligne 11 - ligne 14 ---	1-3
X	US 3 397 140 A (DEA STANLEY J) 13 août 1968 (1968-08-13) colonne 4, ligne 26 - ligne 37; revendication 1 ---	1
X	US 3 363 758 A (IMPOLA CLARENCE N ET AL) 16 janvier 1968 (1968-01-16) colonne 6, ligne 45 - ligne 58 ---	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *O* document ~~qui~~ ^{qui} ~~pour~~ ^{pour} déterminer la date de publication d'une autre ~~raison~~ ^{raison} spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document ~~qui~~ ^{qui} ~~pour~~ ^{pour} une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23-février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gonzalez Arias, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 03/11671

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 094 (C-338), 11 avril 1986 (1986-04-11) & JP 60 225700 A (HITACHI KINZOKU KK), 9 novembre 1985 (1985-11-09) abrégé	1
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 8947 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1989-340197 XP002245986 & AU 31688 89 A (VERMICULITE EXFOLIA), 28 septembre 1989 (1989-09-28) abrégé	1,5
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 0108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 2001-065733 XP002245987 & JP 2000 296389 A (YOSHIZAKI S.), 24 octobre 2000 (2000-10-24) abrégé	1,5
A	--- FR 2 815 338 A (SOLVAY) 19 avril 2002 (2002-04-19) cité dans la demande le document en entier	1,8-10
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 9640 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1996-400628 XP002245988 & RU 2 051 123 C (NIZHNEKAMSK NIZHNEKAMSKNSFT PRODN ASSC), 27 décembre 1995 (1995-12-27) abrégé	1
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 8518 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C04, AN 1985-107705 XP002245989 & JP 60 051681 A (SATO T.) abrégé	1,5
A	--- DE 27 38 803 A (SEIDL ALOIS) 15 mars 1979 (1979-03-15) revendication 1 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 03/11671

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2739039	A	28-03-1997	FR 2739039 A1	28-03-1997
			AT 180192 T	15-06-1999
			CA 2232984 A1	03-04-1997
			CN 1200686 A	02-12-1998
			DE 69602541 D1	24-06-1999
			EP 0852524 A1	15-07-1998
			WO 9711802 A1	03-04-1997
US 3397140	A	13-08-1968	AUCUN	
US 3363758	A	16-01-1968	DE 1558950 A1	23-04-1970
			FR 1553908 A	17-01-1969
			SE 326416 B	27-07-1970
JP 60225700	A	09-11-1985	AUCUN	
AU 3168889	A	28-09-1989	ZA 8903152 A	31-01-1990
JP 2000296389	A	24-10-2000	JP 3245138 B2	07-01-2002
FR 2815338	A	19-04-2002	FR 2815338 A1	19-04-2002
			AU 1696602 A	29-04-2002
			BR 0114683 A	07-10-2003
			CA 2425868 A1	25-04-2002
			WO 0232817 A1	25-04-2002
			EP 1341728 A1	10-09-2003
RU 2051123	C	27-12-1995	RU 2051123 C1	27-12-1995
JP 60051681	A	23-03-1985	AUCUN	
DE 2738803	A	15-03-1979	DE 2738803 A1	15-03-1979